

384545

CASE CIN-41/42/E



384545

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

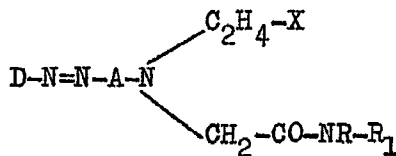
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIEDAD ANONIMA residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son colorantes azoicos de la fórmula



5.

en la que

R₁ y R₂ son radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos; y

R₁ puede ser también un átomo de hidrógeno;

384545



X es un radical hidroxílico, eventualmente ete-
rificado o esterificado;

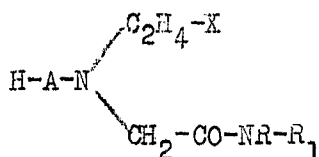
A es un radical para-fenilénico, eventualmente
substituído;

5. y

D es el radical de un componente diazoico.

Los nuevos colorantes se obtienen copulando aminas
de la fórmula

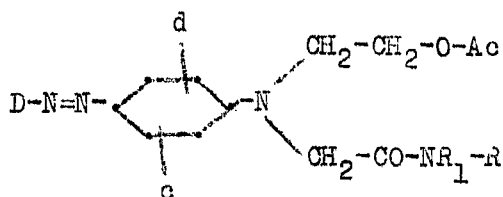
10.



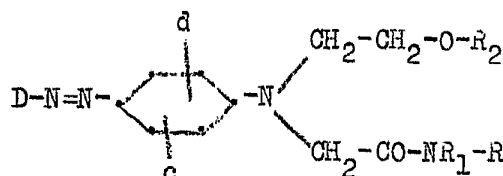
con un compuesto diazónico de una amina diazoable de la
fórmula D-NH₂.

15.

Particular interés tienen los colorantes de las fór-
mulas



20.



384545



en las que el radical

- Ac es el radical acílico de un ácido orgánico, como un ácido monosulfónico, de un ácido monocarbámico, de un semiéster de ácido carbónico y, preferentemente, de un ácido monocarboxílico;
5. R_2 es un radical alquílico (como un radical etílico, butílico, beta-cianoetílico o beta-metoxietílico);
- y
10. c y d son por sí solos un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo de peso molecular bajo alquílico, alcoílico o alquilmercáptico, un grupo arílico, arilmercáptico o ariloxílico o un radical cicloalquílico, cicloalquilmetílico o bencílico.
- 15.

El grupo c puede, además de los grupos ya citados, significar también un átomo de cloro o de bromo o un grupo trifluorometílico.

20. De preferencia, el grupo c se halla en posición meta y el grupo d se halla en posición orto respecto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación.

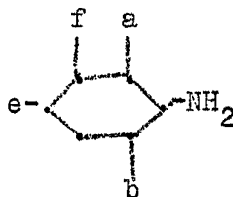
El radical diazoico D se deriva principalmente de aminas monocíclicas o bicíclicas de la fórmula

384545



- como cualesquiera aminas diazobles que carezcan de sustituyentes hidrosolubilizantes ácidos, pero especialmente de aminas que presenten un anillo pentagonal con 2 ó 3 heteroátomos (sobre todo un átomo de hidrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos); y de aminobencenos, sobre todo aminobencenos substituidos negativamente, en particular los de la fórmula

10.



en la que

15. a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcóxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alquilsulfona;
- b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, ciano o trifluorometilo;
20. e significa un grupo nitro, ciano, carboalcoxílico o alquilsulfonílico;
- y
- f significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de carboalcoxilo o carbonamida.

384545



A título de ejemplos cabe citar:

- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- 5. el 2-amino-5-cianotiazol,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- 10. el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- 15. el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil-)-1,2,4-triazol,
- el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- el 2-aminobenzotiazol,
- 20. el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- 25. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,

- 6 -
384545



- el 2-amino-(4- o 6-)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- 5. el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- 10. el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
- 20. el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxietilsulfonil)-
- 25. benceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloroetilsulfonil)-
- benceno,

384545



- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-metilsulfinil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
5. el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
el éster ciclohexílico de ácido 4-amino-benzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
10. y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
además de las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3-
o -4-sulfónico, como la
N-metilamida,
15. N,N-dimetilamida o
N,N-dietilamida,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-naf-
talin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-amino-
20. bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3-
ó -4-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-
2-, -3- ó -4-sulfónico,
25. la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxietil)-1-amino-
bencen-2-, -3- ó -4-sulfónico,

- 8 -
384545



- la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
y los derivados N-substituídos
- sulfamato de 2-, 3- ó 4-aminofenilo,
sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
5. sulfamato de 2-amino-5-metoxi-cetilo,
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
10. sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,n-propil-3-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
15. sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(n-metilaniilín)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietil-3-amino-6-metilfenilo,
sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
20. sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
sulfonato de O-pentil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-
25. fenilo),
4-aminoazobenceno,



- 3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
- 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
- 4-amino-2-nitroazobenceno,
- 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
- 5. 4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
- 2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
- 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
- 4'-cloro-4-aminoazobenceno,
- 2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
- 10. 3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno y
amida de ácido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico.

En lugar de los componentes diazoicos que se han mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrosolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como, por ejemplo:

- 15. - radicales s-triacínicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o de bromo,
- radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o uno o
20. dos grupos de arilsulfonilo o alcansulfonilo,
- grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-amínicos,
- radicales beta-halogenetilsulfamílicos,

384545



- grupos beta-halogenetoxílicos,
- grupos beta-halogenetilmercápticos,
- grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
- grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
- 5. - radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propil-sulfamílicos,
- grupos cloroacetilamínicos,
- grupos alfa,beta-dibromopropionílicos,
- grupos vinilsulfonílicos y
- 10. - grupos 2,3-epoxipropílicos.

Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo:

- la N,beta-cloroetil-3-cloro-4-amino-bencensulfamida
(clorhidrato),
- 15. la N,beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida
(clorhidrato),
- la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,
- la N,gamma-cloro-beta-hidroxi-propil-4-aminobencen-sulfamida,
- 20. la N,beta-cloroetil-1-amino-4-naftilsulfonamida,
- la N,beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensul-

384545



famida y

la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.

5. La diazoación de dichos componentes diazoicos puede, según la posición del grupo amínico correspondiente, efectuarse, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral y nitrato sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

10. La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya conocida: por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de copulación, como, por ejemplo, dimetilformamida, piridina o las sales de ésta.

15. La copulación se efectúa también con ventaja combinando los componentes en una tobera mezcladora. Por tal debe entenderse un dispositivo en el que los líquidos para mezclar se combinan entre sí en un espacio relativamente pequeño y para ello se hace pasar por una tobera uno a lo menos de los líquidos, de preferencia bajo presión alta. La
20. tobera mezcladora puede estar construída y actuar, por ejemplo, según el principio de la bomba de chorro de agua, en cuyo caso la aportación de uno de los líquidos a la tobera mezcladora corresponde a la alimentación de agua en la bomba de chorro de agua y la aportación del otro líquido a la
25. tobera mezcladora corresponde al compuesto en el recipiente



384545

de evacuación de la bomba de chorro de agua, y esta última aportación de líquido puede efectuarse igualmente bajo presión alta.

5. Sin embargo, para la mezcla rápida, eventualmente continua, en espacio pequeño pueden servir también otros dispositivos.

10. Aquellos de los nuevos colorantes que contienen un grupo amínico cuaternizado pueden obtenerse también cuaternizando, por tratamiento con agentes alquilantes, los colorantes respectivos que contengan un grupo amínico cuaternizado.

En calidad de tales agentes alquilantes o cuaternizantes pueden emplearse, por ejemplo:

15. - ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos; por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo;
- haluros de alquilo; por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de metilo;
20. - haluros de aralquilo; por ejemplo, cloruro de bencilo;
- ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular bajo; como, por ejemplo, éster metílico de ácido metan-, etan- o butan-sulfónico;

384545



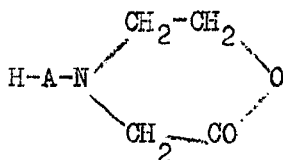
y

- ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales; por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico o butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico o de ácido 3- o 4-nitrobencensulfónico.
- 5.

El componente de copulación se obtiene condensando junto al átomo de nitrógeno 1 mol de una arilamina, eventualmente substituída en el núcleo aromático, con 1 mol de ácido cloroacético y condensando 1 mol del aducto, en presencia de álcali, con 1 mol de etilenclorohidrina, lo que hace que, con cierre del anillo, se origine la azalactona de la fórmula

10.

15.



en la que

A tiene el mismo significado que antes.

20. Esta azalactona se condensa con una cantidad equimolar de una amina primaria o secundaria de la fórmula NHR_1R_2 .

Procediendo así no se produce ya, por ejemplo, un cambio del átomo de oxígeno cíclico con mantenimiento de la

384545



cal fenílico, eventualmente substituído;

X es un grupo hidroxílico, que eventualmente está esterificado o eterificado;

y

5. R y R₁ son radicales hidrocarbúricos, eventualmente substituidos o interrumpidos por heteroátomos y los cuales, eventualmente, forman juntos una cadena alquilénica.

10. Las arileminas cíclicas o azalactonas de arilaminas primarias, que sirven de productos de partida, como, por ejemplo:

- anilina,
orto-, meta- y para-toluidina,
3,5-, 2,5- o 2,4-dimetilanilina,
15. 2,5-dimetoxianilina,
orto-, meta- o para-anisidina,
orto- isopropilanilina,
2,4-dicloroanilina,
para-fenetidina,
20. meta- o para-bromoanilina,
para-fluoroanilina,
para- cloroanilina,
para-yodoanilina,
antranilato de etilo,
25. alfa- o beta-aminonaftalina,

384545



5-nitro-1-naftilamina
3-nitro-anilina y
2-cloro-5-metil-anilina,

5. se obtienen por medio de la reacción que se ha expuesto en la página 9.

10. La reacción de las azalactonas o de las arilaminas cíclicas con las arilaminas primarias o secundarias se efectúa preferentemente en presencia de disolventes inertes (como el ciclohexano o el benceno) o de preferencia disolventes de punto de ebullición más alto, inertes frente a las aminas (como, por ejemplo, el tolueno, el xileno, el 1,2-dietoxietano, el sulfolano, el sulfoxido de dimetilo y el dioxano), a temperaturas que de preferencia se hallan por encima de la del ambiente, y en particular entre 80 y 120° C.

15. En concepto de aminas primarias o secundarias con las cuales se condensan las azalactonas cabe señalar:

- la metilamina,
la 2-cianoetil-anilina,
la etilamina,
20. la etanolamina,
la propilamina,
la butilamina,
la ciclohexilamina,
la bencilamina,
25. la anilina,

384545



- la dimetilamina,
- la dietilamina,
- la dibutilamina,
- la N-metilanilina,
- 5. la pirrolidina,
- la piperidina,
- la morfolina,
- la bis-(2-cianoetil)-amina,
- la dietanolamina,
- 10. la N,N-dimetilpropilendiamina-(1,3),
- la N-metilanilina,
- la bis-(2-metoxietil)-amina,
- la diisopropilamina,
- la N-metilpiperacina,
- 15. la N-hidroxietilpiperacina,
- la 3-cloro-4-metilanilina,
- la difenilamina,
- la 2-aminopiridina,
- la 8-aminoquinolina,
- 20. el 2-aminotiazol,
- la orto-, meta- y para-cloroanilina,
- la orto-, meta- y para-toluidina,
- la orto-, meta- y para-nitroanilina,
- la orto-, meta- y para-fenetidina,
- 25. la 1- ó 2-aminonaftalina,
- el éster metílico de ácido p-aminobenzoico,

384545



- el 2-aminobenzotiazol,
el 2-aminotiazol,
la alfa- y beta-tetrahidrofurfurilamina,
la alfa- y beta-tetrahidrofurfuril-N-metilamina,
5. la N-(alfa-tetrahidroxipiranimetil)-N-metilamina,
mina,
la alfa-tetrahidropiranim-N-metilamina,
el 3-aminosulfolano,
el 1-carboetoxi-2-amino-tiofeno,
10. el 1-amino-2-carboetoxi-5-metil-tiofeno,
la 3-amino-piridina

y todas las aminas diazoables que se han reseñado antes como componentes diazoicos $D-NH_2$.

15. El radical X, cuando es un grupo acílico, se introduce por acilación ulterior del grupo beta-hidroxílico. En calidad de agentes de acilación entran en cuenta:

- los cloruros de ácido alifáticos, como
el cloruro de acetilo,
el cloruro de propionilo,
20. el cloruro o bromuro de ácido alfa-bromoarílico,
lico,
el cloruro de n-butirilo,
el cloruro de ácido crotónico,
el cloruro de 2-metilmercaptopropionilo
25. y

384545



- el cloruro de 4-clorobutirilo;
- los haluros aralifáticos de ácido carboxílico,
como
5. el cloruro de fenilacetilo
o
el cloruro de p-nitrofenilacetilo;
- los cloruros de ácido cicloalifático, como
10. el cloruro de ácido ciclobutancarboxílico o
el cloruro de ácido 5-norbornen-2-carboxí-
lico;
- los cloruros aromáticos de ácido carboxílico,
como
15. el cloruro de benzoílo,
el cloruro de orto-, meta- y para-metil- y
-etil-benzoílo,
el cloruro de orto-, meta- y para-metoxi- y
-etoxi-benzoílo,
el cloruro de ácido 1- o 2-naftalincarboxílico,
el cloruro de 3,4-dinitrobenzoílo,
20. el cloruro de 2,4- o 3,4-diclorobenzoílo,
el cloruro de para-fenilazobenzoílo
y
el cloruro de ácido 2-antraquinoncarboxílico;
- los haluros heterocíclicos de ácido carboxílico
25. como

384545



- el cloruro de ácido furan-2-carboxílico,
el cloruro de 2-tenoílo,
el cloruro de 2-tienilacetilo
y
5. el cloruro de ácido nicotínico;
- y los anhídridos de ácido carboxílico, como
el anhídrido acético,
el anhídrido n-butírico,
el anhídrido isobutírico,
10. el anhídrido ciclobutancarboxílico,
el anhídrido benzoico,
el anhídrido para-clorobenzoico,
el anhídrido 2-furancarboxílico y
el anhídrido nicotínico.
15. También pueden utilizarse anhídridos mixtos, como,
por ejemplo, los anhídridos de ácido acético y ácido ben-
zoico o ácido beta-naftoico, con lo cual se originan nor-
malmente mezclas de colorante.
20. En ocasiones puede partirse también de los ácidos
libres, cuando el haluro de ácido o el anhídrido solamen-
te son asequibles con dificultad.
- Haluros de ácido sulfónico aptos como materias de
partida para la reacción de este invento son:
- el cloruro de ácido bencensulfónico,

384545



- el cloruro de ácido orto- y para-toluensulfónico,
el cloruro de ácido 2,4-, 2,5 - 3,5-dimetil-
bencensulfónico,
el cloruro de ácido 3,4,5- o 2,4,6-trimetilbencen-
sulfónico,
5. el cloruro de ácido tetralin-7-sulfónico,
el cloruro de ácido para-nitrobencensulfónico,
el cloruro de ácido 2-metil-5-cloro-bencensulfónico,
el cloruro de ácido 5-metil-tiofen-2-sulfónico
10. y
el cloruro metansulfónico.

En lugar de los cloruros pueden eventualmente em-
plearse también los fluoruros, los bromuros o los yodu-
ros de los ácidos.

15. La acilación se efectúa convenientemente por calen-
tamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo,
en hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro de car-
bono, el cloruro de 1,2-etileno, el clorobenceno y el o-di-
clorobenceno, o en hidrocarburos nitrados, como el nitroben-
ceno o la nitronaftalina, lo mismo que en sulfuro de carbono.
20.

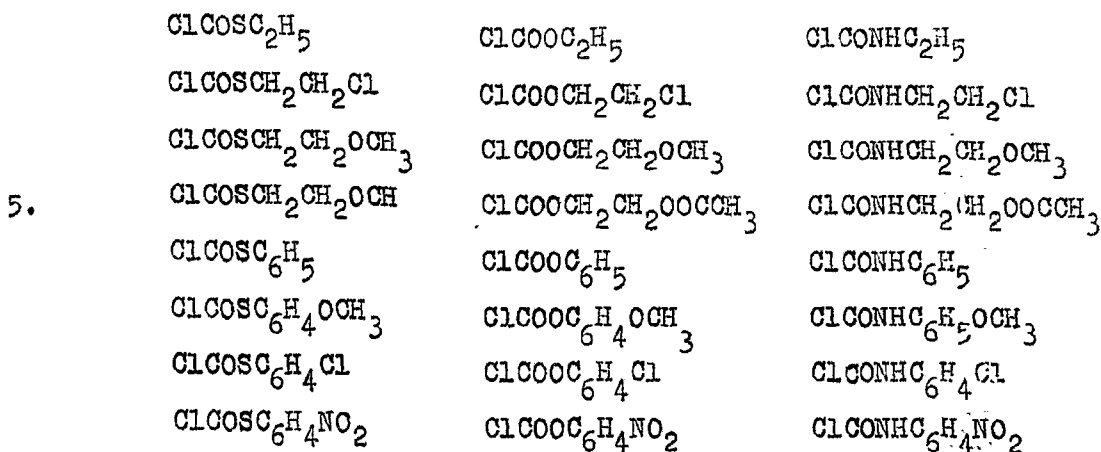
La reacción puede realizarse a la temperatura del
ambiente o por debajo de ésta, pero también a temperatura
ligeramente elevada.

En calidad de derivados reactivos de ácido carbónico

384545



entran en cuenta, por ejemplo:



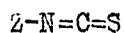
10. Otros agentes de acilación son los isocianatos de alquilo y de arilo, lo mismo que los isocianatos heterocíclicos, como, por ejemplo:

- el isocianato de metilo,
- el isocianato de etilo,
- 15. el isocianato de n-propilo,
- el isocianato de n-butilo,
- el isocianato de octilo,
- el isocianatoacetato de metilo,
- el isocianatoacetato de butilo,
- 20. el isocianato de ciclohexilo,
- el isocianato de fenilo,
- el isocianato de para-tolilo,
- el isocianato de orto-, meta- y para-clorofenilo,
- el isocianato de meta- y para-nitrofenilo,

384545



- el isocianato de 2,5-diclorofenilo,
el isocianato de orto- y para-metoxilo,
el isocianato de 2-naftilo,
el isocianato de 2-bifenilo,
5. el 2-isocianatotetrahidropirano,
el isocianato de tetrahidrofurfurilo,
la 3-isocianato-piridina,
el isocianato de 2-furilo,
el 3-isocianato-N-etilcarbazol
10. y preferentemente los isocianatos de heterociclos sulfurados,
como
- el 2-carbometoxi-3-isocianatotiofeno,
el 2-isocianato-3-ciano-tiofeno,
el 2-isocianato-3-carbometoxi-4-metil-tiofeno,
15. la amida de ácido 2-isocianato-5-metil-tiofen-
3-carboxílico,
el 2-isocianato-3-carbometoxi-3,4-dimetil-tiofeno,
el 2-isocianato-3-carboetoxi-3,4-tetrametilen-tio-
feno y
20. el 3-isocianato-sulfolano;
lo mismo que los isotiocianatos de la fórmula



como

el isotiocianato de etilo,

384545



el isotiocianato de n-butilo

y

el isotiocianato de fenilo.

- Es muy ventajoso añadir para la acilación: pequeñas cantidades de bases orgánicas, como, por ejemplo, de anilina, metilanilina, piridina, etcétera.
- 5.

- Los nuevos colorantes insolubles en agua, sus mezclas entre si y sus mezclas con otros colorantes azoicos sirven de manera excelente para teñir y estampar cuero, lana, seda y, sobre todo, fibras sintéticas, como por ejemplo fibras de acrílo o de acrilonitrilo, fibras de poliacrilonitrilo y polímeros mixtos a base de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridinas, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, poliolefinas modificadas básicamente, como polipropileno, triacetato y 2 1/2-acetato de celulosa y, en particular, fibras a base de poliamidas, como nilón-6, nilón-6,6 o nilón 12 y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano, lo mismo que polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.
- 10.
- 15.
- 20.

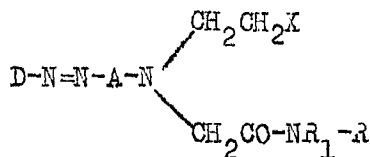
- Objeto de este invento es por lo tanto también un procedimiento para teñir o estampar material textil a ba-
- 25.

384545



se de fibras sintéticas, en particular de fibras de poliéster o, cuando los colorantes están cuatemizados, de fibras acrílicas, el cual se caracteriza por emplearse colorantes exentos de grupos hidrosolubilizantes, de la fórmula

5.



en la que

D, A, X, R y R₁ tienen el mismo significado que

10.

se ha expuesto antes.

15.

Para teñir en baños acuosos, los colorantes insolubles en agua se emplean convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de agentes dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos) o de una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general resulta conveniente convertir los colorantes que han de emplearse, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, de tal forma que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Estos preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molturación del colorante, en forma seca o húmeda y con adi-

20.

384545



ción o sin adición de dispersantes durante la molienda.

5. Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno resulta conveniente agregar al baño tintóreo un agente imbibidor o bien realizar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, de 120° C). En calidad de agente imbibidor son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, el ácido salicílico), los fenoles (como, por ejemplo, el o- o p-oxidifenilo), los compuestos halogenados aromáticos (como, por ejemplo, el o-diclorobenceno) o el difenilo.

10. Para la termofijación del colorante, el tejido de poliéster fulardeado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, entre 180 y 210° C).

15. Las tinturas que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto pueden someterse a un tratamiento ulterior, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

20. En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes que se han indicado pueden, según este procedimiento, aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estamper que, además de los agen-

384545



tes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes), contiene el colorante finamente disperso.

Por el procedimiento de este invento se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

5.

Los nuevos colorantes insolubles en agua pueden utilizarse también para la tinción de poliamidas, poliésteres y poliolefinas en la hilatura. El polímero que se ha de teñir, de conveniencia en forma de polvo, de granos o de recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido, se mezcla con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de distribuir homogéneamente el colorante en la solución o en la fusión del polímero, se elabora la mezcla de manera conocida por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas etcétera.

10.

15.

En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20.

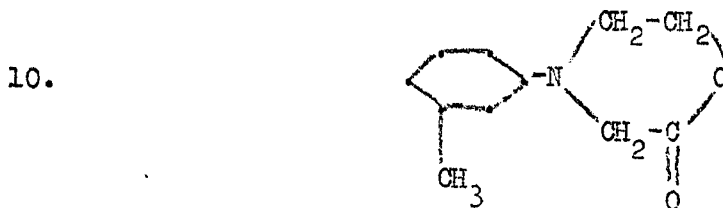
384545



Preparación de los componentes de copulación

Formulación 1

5. Se condensa meta-toluidina con ácido cloroacético de la manera que está indicada en la patente norteamericana nº 2 226 174, para formar N-carboximetil-toluidina, y a continuación se hace reaccionar ésta con etilenclorohidrina en presencia de lejía sódica 2-n. Se obtiene el compuesto de la fórmula



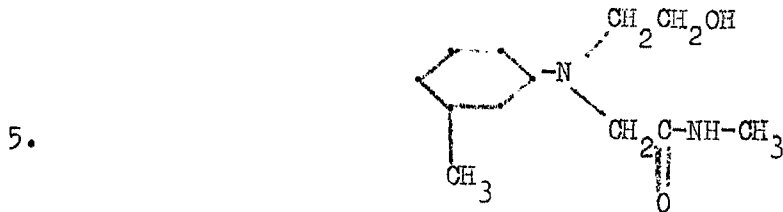
con punto de fusión de 51°.

15. En una solución de 50 partes de 1-(m-tolil)-3-oxo-
20. morfolina en xileno seco (100 partes) se introduce metilamina gaseosa y luego se aumenta la temperatura hasta el punto de ebullición y se la mantiene a este nivel por una hora. A continuación se deja enfriar la mezcla y se sigue introduciendo metilamina hasta que la mezcla se ha enfriado hasta la temperatura del ambiente. Se separa por filtración el compuesto cristalino precipitado y se le lava



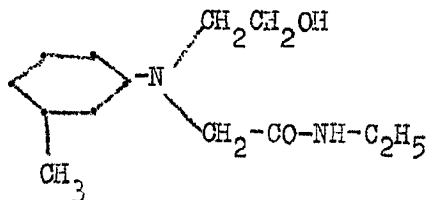
384545

con benceno. Se obtienen 48 partes de N,beta-hidroxiethyl-N-(N'-metilcarbamoil)-metil-m-toluidina, de la fórmula



Punto de fusión: 114-115°.

10. De manera análoga se obtiene, por introducción de etilamina en lugar de dimetilamina, el compuesto de la fórmula



15. que tiene un punto de fusión de 91-92°.

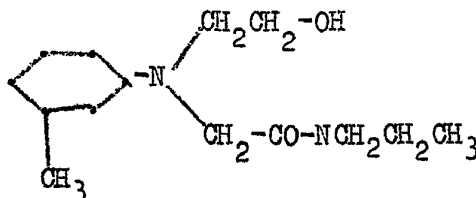
Formulación 2

Se añaden a gotas 30,0 partes de propilamina a una

384545



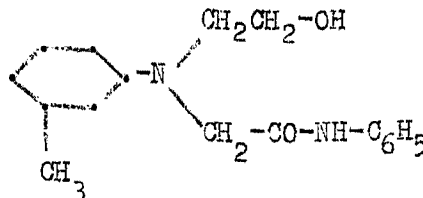
5. solución de 62,5 partes de 1-(m-tolil)-3-oxomorfolina en 150 partes de benceno seco. Se mantiene la mezcla en reflujo por tres horas y, después del enfriamiento, se filtra y se cristaliza el residuo en benceno. Se obtiene el compuesto de la fórmula



10. con punto de fusión de 98-99°.

Formulación 3

15. Se añaden a gotas 25,0 partes de anilina a una solución de 0,30 partes de 1-(m-tolil)-3-oxomorfolina en 75 partes de benceno seco. Se hierve la mezcla durante 9 horas y, después de enfriar, filtrar y recristalizar (de benceno) se obtienen 20 partes del compuesto de la fórmula



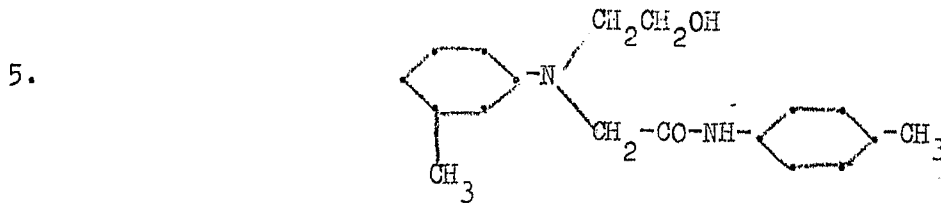
- 20.

384545



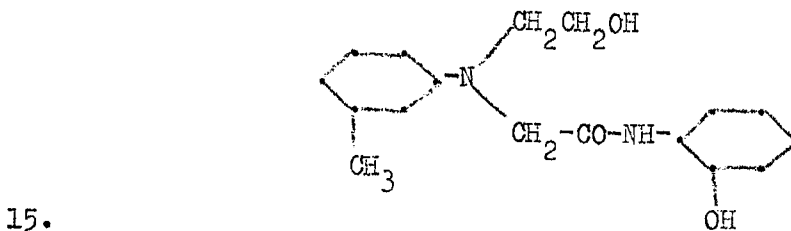
con punto de fusión de 168-169°.

Si en lugar de anilina se emplea paratoluidina, se obtiene el compuesto de la fórmula

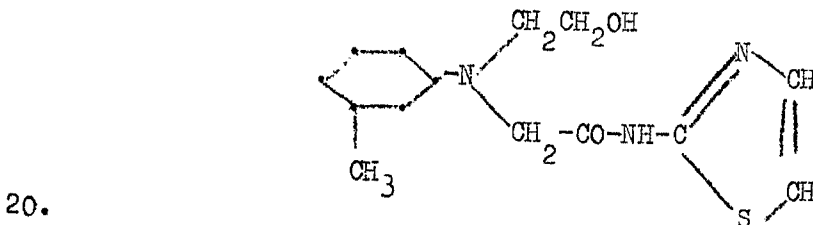


con punto de fusión de 151-152°.

10. De manera exactamente análoga se obtuvieron los componentes de copulación siguientes:



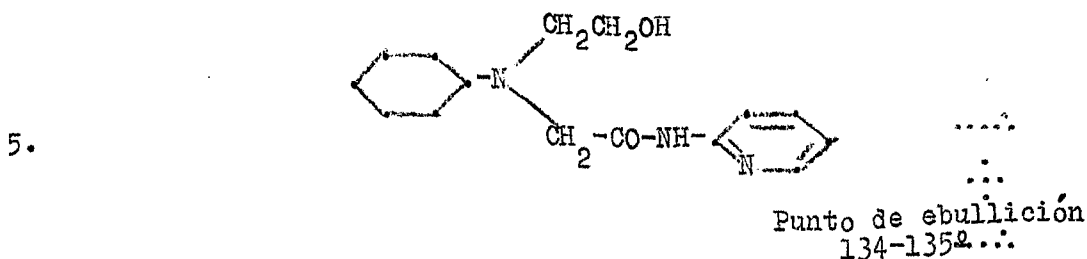
Punto de fusión
121-122° C



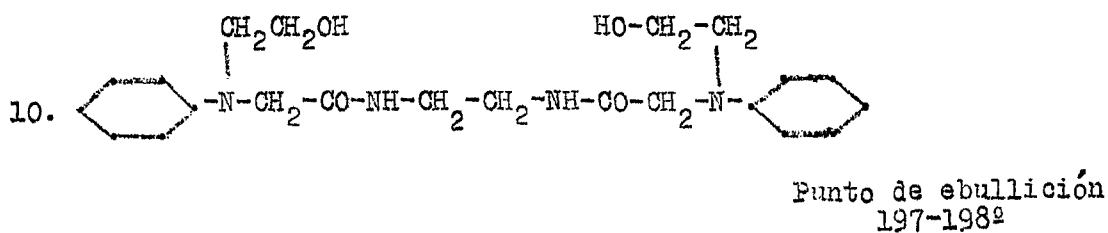
Punto de fusión
149-150° C



(la acetilación dió el éster acetílico, de punto de fusión 128-129°)



(la benzoilación dió el éster benzoílico)

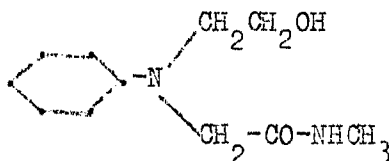


(la acetilación dió el éster bis-acetílico)

Formulación 4

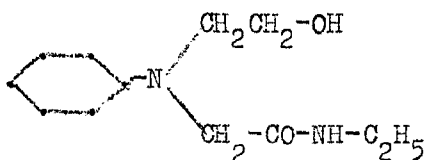
- En 27,5 partes de 1-fenil-3-oxomorfolina (de punto de fusión 75°; obtenida según la patente norteamericana 2 226 174) disueltas en 150 partes de xileno seco se introduce metilamina gaseosa. Después de la elaboración final, se obtiene el compuesto de la fórmula

384545



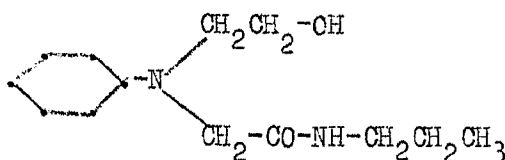
Punto de fusión: 138-139°.

5. De manera análoga se obtienen los compuestos de las fórmulas



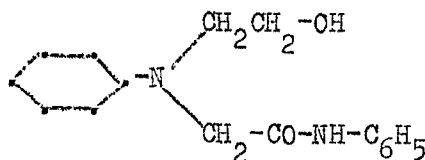
Punto de fusión
104-105°

10.



Punto de fusión
92-93°

y



15.

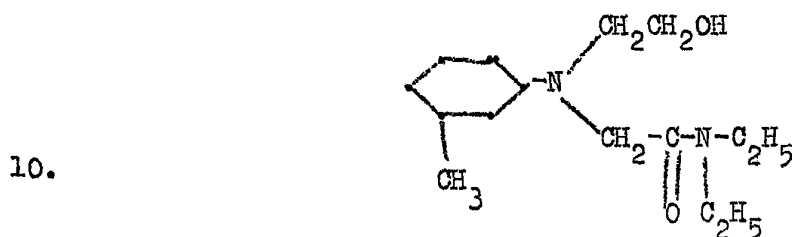
Punto de fusión
154-155°

384545

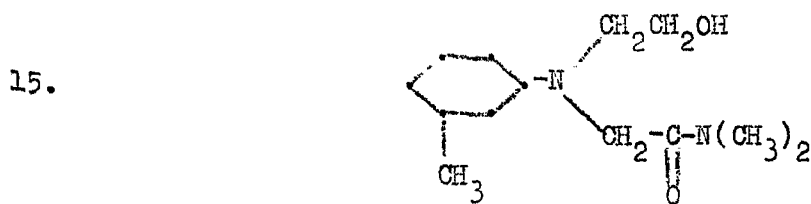


Formulación 5

A una solución de 19,1 partes de 1-(m-tolil)-3-oxo-morfolina en 100 partes de xileno seco se añaden despacio 14,6 partes de dietilamina. Se calienta la mezcla a 150° por 12 horas y, después del enfriamiento, se destila en vacío el disolvente. El residuo es un aceite viscoso, que corresponde a la fórmula



De manera análoga se obtiene el producto de la fórmula



Punto de fusión
96-97°

También los demás productos de partida se obtienen con empleo de las anilinas correspondientes, las aminas pri-

20.

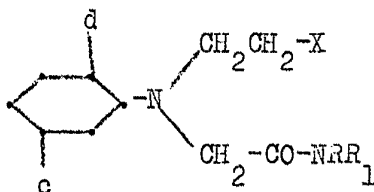
384545



marias H-NRR₁ correspondientes y, en ocasiones, acilación ulterior.

Después de la cilación se obtienen, por ejemplo, las aminas aromáticas de la fórmula

5.



que se indican en la tabla que sigue.

10.	Nº	c	d	R ₁	R	X	Datos físicos
	1	-CH ₃	H	H	-CH ₃	-COCH ₃	Punto de fusión 102-103 ^o
	2	-CH ₃	H	H	-CH ₃	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 132-133 ^o
	3	-CH ₃	H	H	-CH ₃	-CO-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	Punto de fusión 100-101 ^o
	4	-CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₃	-CO-CH ₃	Punto de fusión 69-70 ^o
15.	5	-CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₃	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 106-107 ^o
	6	-CH ₃	H	H	-C ₃ H ₇	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 125-126 ^o
	7	-CH ₃	H	H	-C ₆ H ₅	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 120-121 ^o
	8	-CH ₃	H	H	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 102-103 ^o

384545



Nº	c	d	R ₁	R	X	Datos físicos
9	-H	H	H	-CH ₃	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 162-163 ^o
10	H	H	H	-C ₂ H ₅	-CO-C ₂ H ₅	Punto de fusión 121-122 ^o
11	H	H	H	-C ₃ H ₇	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 120-121 ^o
5. 12	H	H	H	-C ₆ H ₅	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 135-136 ^o
13	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-C ₆ H ₅	aceite viscoso
14	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	-CO-C ₆ H ₅	Punto de fusión 98-99 ^o
15	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	-CO-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	aceite viscoso

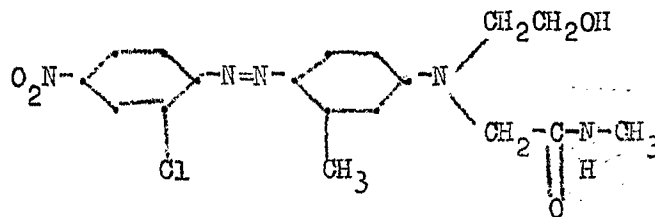
Ejemplo 1

10. Se diazoa a la temperatura del ambiente 2-cloro-4-nitro-anilina (2,16 partes) con ácido nitrosil-sulfúrico, que se ha preparado a base de 20 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y 1 parte de nitrito sódico. Se destruye con urea el exceso de ácido nitroso y luego se filtra la mezcla y se la copula, a temperatura de 5 a 10^o, con 2,73 partes de N-parahidroxietil-N-(N'-metilcarbonil)-metil-metatoluidina en 40 partes de etanol y 200 partes de agua. Para ello se agita la mezcla durante 6 horas o más, hasta el final de la copulación. Se ajusta el pH a 4-5 con 4
- 15.

384545



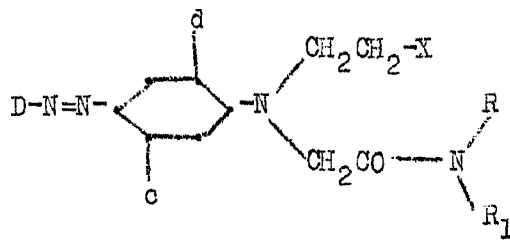
- partes de solución de acetato sódico, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con abundancia de agua y eventualmente se le suspende con acetona y se le añade a un exceso de agua, para eliminar las impurezas. Después de secar, se obtiene el colorante de la fórmula
- 5.



10. el cual tiñe las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

De manera análoga se obtienen los colorantes de la fórmula

15.



384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
1	2-ciano-4-nitro-anilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-OH	morado
2	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo amari- lento
3	2-cloro-4-metilsul- fonilenilina	"	"	"	"	"	anaranjado
5. 4	2,6-dicloro-4-nitroa- nilina	"	"	"	"	"	pardo
5	2,4-dinitro-6-cloroa- nilina	"	"	"	"	"	morado
6	2,4-dinitro-6-bromoa- nilina	"	"	"	"	"	morado
7	2-metilsulfonil-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rosa pardusco
10. 8	2-cloro-4-nitro-anilina	"	"	"	"	-OCOCH ₃	rojo
9	2-ciano-4-nitro-anilina	"	"	"	"	"	morado
10	2,6-dicloro-4-nitroa- nilina	"	"	"	"	"	anaranjado rojizo
11	2-ciano-4-nitro-6- cloro-anilina	"	"	"	"	"	morado
12	2-metilsulfonil-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
15. 13	2,4-dinitro-anilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
14	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado ro- jizo
15	2-cloro-4-nitroani- lina	"	"	"	"	-OCO-C ₆ H ₅	rojo
16	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliester
17	2,6-dicloro-4-ni- troanilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-OCO-C ₆ H ₅	rojo amari- lento
18	2-bromo-4-ciano-6- nitroanilina	"	"	"	"	"	morado
19	2-metilsulfonil-4- nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
5. 20	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado rojizo
21	2-amino-6-etoxiben- zotiazol	"	"	"	"	"	rojo
22	2,4-nitro-6-cloroa- nilina	"	"	"	"	"	morado roji- zo
23	2-cloro-4-nitroani- lina	"	"	-CH ₂ CH ₃ "	"	-OH	rojo
24	2,6-dicloro-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rojo amari- lento
10. 25	2-ciano-4-nitroa- nilina	"	"	"	"	"	morado roji- zo
26	2-ciano-4-bromo-6- cianoanilina	"	"	"	"	"	morado
27	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	morado amari- lento
28	2-cloro-4-nitroani- lina	"	"	"	"	-O-COCH ₃	rojo
29	2-ciano-4-nitro- anilina	"	"	"	"	"	morado
15. 30	2,6-dicloro-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rojo amari- lento
31	2-bromo-4-nitro- 6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado
32	2-metilsulfonil-4- nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
33	2,4-dinitro-anilina	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-O-COCH ₃	rosa azulado
34	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado rojizo
35	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	-O-COC ₆ H ₅	rojo
5 36	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
37	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado rojizo
38	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado
39	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	-C ₂ H ₅	"	"	rojo azulado
40	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
10 41	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo amarillento
42	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	rojo
43	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
44	2,5-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	pardo
45	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado rojizo
15 46	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
47	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
48	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo amarillento



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
49	2-cloro-4-nitroa- nilina	-CH ₃	-H	-C ₆ H ₅	-H	-O-COC ₆ H ₅	rojo
50	2-ciano-4-nitroani- lina	"	"	"	"	"	rojo azulado
51	2,6-dicloro-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rojo amari- lento
5. 52	2-bromo-4-nitro- 6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado
53	2-metil-sulfonil- 4-nitro-anilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
54	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
55	2-cloro-4-nitro- anilina	"	"	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)	"	"	rojo
56	2-ciano-4-nitro- -anilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
10. 57	2,6-dicloro-4-ni- troanilina	"	"	"	"	"	rojo amari- lento
58	2-bromo-4-nitro-6- -cianoanilina	"	"	"	"	"	morado
59	2-metilsulfonil-4- -nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
60.	2,4-dinitroanili- na	"	"	"	"	"	morado rojizo
61	2-cloro-4-nitro- -anilina	H	"	-CH ₃	"	"	rojo
15. 62	2-ciano-4-nitro- -anilina	"	"	"	"	"	rojo
63	2,6-dicloro-4- -nitro-anilina	"	"	"	"	"	anaranjado ro- jizo
64	2-bromo-4-nitro- 6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado rojizo

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
65	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-O-COC ₆ H ₅	rosa
66	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
67	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₂ CH ₃	"	"	rojo
5. 68	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
69	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
70	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
71	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
72	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
10. 73	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
74	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	rojo amarillento
75	2-ciano-4-nitroanilina	H	"	"	"	"	rojo
76	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
77	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
15. 78	2-metil-sulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa
79	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
80	para-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
81	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-C ₆ H ₅	"	"	rojo amarillento
82	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliester
83	2,6-dicloro-4-nitroanilina	H	-H	-C ₆ H ₅	-H	-O-CO-C ₆ H ₅	anaranjado
84	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	burdeos
85	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa
5. 86	2,6-dinitro-anilina	H	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	-O-CO-C ₆ H ₅	rojo azulado
87	2-cloro-4-nitroanilina	-CH ₃	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	rojo
88	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo amarillento
89	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
90	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	pardo rojizo
10. 91	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	morado rojizo
92	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado azulado
93	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₃	-CH ₃	"	rojo azulado
94	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	morado rojizo
95	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	pardo rojizo
15. 96	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	pardo amarillento
97	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado azulado
98	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	morado

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Maniz sobre poliester
99	2,4-dinitroanilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-O-CO-C ₆ H ₅	morado
100	2,4-dinitro-6-cloroanilina	"	"	"	"	"	"
101	6-etoxi-2-aminobenzotiazol	"	"	"	"	"	rojo amarillento
5. 102	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	"	-H	-O-CO-CH ₂ O-C ₆ H ₅	rojo
103	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
104	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo amarillento
105	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	"	"	"	"	"	morado amarillento
106	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
10. 107	2,4-dinitroanilina	"	"	"	"	"	"
108	2,4-dinitro-6-dicloroanilina	"	"	"	"	"	morado rojizo
109	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado
110	6-etoxi-2-aminobenzotiazol	"	"	"	"	"	rojo amarillento
111	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	"	-CH ₃	"	rojo
15. 112	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo azulado
113	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado rojizo
114	2-amino-6-etoxibenzotiazol	"	"	"	"	"	rojo amarillento
115	4-nitroanilina	"	"	"	"	"	anaranjado

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
116	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-O-CO-CH ₂ O-C ₆ H ₅	morado rojizo
117	2-metilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rojo
5. 118	2-cloro-4-nitroanilina	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-C ₆ H ₅	-O-CO-C ₆ H ₅	rojo azulado
119	2-butilsulfonil-4-nitroanilina	-Cl	-H	-CH ₃	-CH ₃	"	rojo
120	4-nitroanilina	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"	-C ₂ H ₅	"	anaranjado
121	2-cloro-4-nitroanilina	-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₃	-O-CO-CH ₃	rojo
10. 122	2-trifluorometil-4-nitroanilina	-OC ₆ H ₅	"	"	"	"	"
123	2-carboetoxi-4-nitroanilina	-S-CH ₃	"	"	-C ₆ H ₅	"	"
124	2-bromo-4-nitro-6-cloroanilina	-OC ₆ H ₅	-OC ₂ H ₅	isopropilo	-H	-O-CO-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	rojo azulado
125	2,6-dicloro-4-nitroanilina	-Cl	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	-C ₆ H ₅	-O-CO-CH ₃	"
15. 126	2-nitro-4-fenilsulfonilanilina	-H	-CH ₃	"	-CH ₃	-O-CO-C ₆ H ₅	"

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
127	2-cloro-4-nitroanilina	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-O-CO-C ₆ H ₅	rojo amarillento
128	2-amino-5-feniltiazol	H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅	-O-CO-CH ₃	"
129	2-amino-5-feniltiazol	-Br	-H	-CH ₃	-CH ₃	"	rojo
5. 130	4-amino-fenilazobenceno	-CH ₃	"	"	"	"	anaranjado
131	N, beta-cloroetil-4-aminobencensulfonamida	-H	"	"	-C ₆ H ₅	"	"
132	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₂ CH ₂ -OCOCH ₃	-H	"	rojo
133	2-ciano-4-cloroanilina	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	rojo amarillento
10. 134	2-benzoil-4-nitroanilina	-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-H	"	rojo
135	2-cloro-4-nitroanilina	-H	"	-C ₆ H ₄ -Cl(-p)	"	-O-CO-C ₆ H ₄ Cl(p)	"
136	2-propil-sulfonil-4-nitro	-CH ₃	"	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	-O-CO-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	rojo azulado
137	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-H	"	-O-CO-CH ₂ C ₆ H ₅	rojo

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliester
138	2-cloro-4-nitroanilina	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	-H	-O-CO-C ₆ H ₅	rojo amarillento
139	2-ciano-4-nitro-6-bromoanilina	-H	-H	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{SO}_2 \end{array} $	-H	-O-CO-CH ₃	morado rojizo
5. 140	2-ciano-4-nitroanilina	-CH ₃	"		-H	"	rojo azulado
141	4-nitroanilina	-H	"	-CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	"	anaranjado
142	4-(N,N-dimetilsulfonil)-aminocanilina	"	"	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-m)	-H	"	"
143	2,6-dicloroanilina	"	"	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (-o)	-H	"	"
10. 144	2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol	"	"	-CH ₃	-CH ₃	-O-COCH ₂ CH ₂ CH ₃	rojo azulado
145	2-cloro-4-nitroanilina	-CH ₃	"	-C ₆ H ₅	-CH ₃	-O-COCHBr-CH ₂ Br	rojo
146	"	-CH ₃	"	-CH ₃	-CH ₃	-O-COCH ₂ Cl	"
147	2-amino-6-carbofenoxibenzotiazol	-H	"	"	-C ₆ H ₅	-O-COC ₆ H ₄ -Cl(-o)	"
15. 148	"	"	"	"	-CH ₃	-O-COC ₆ H ₃ -Cl ₂ (-2,4)	"
149	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	"	-C ₆ H ₄ Cl(p)	furan-2-carboniloxilo	"

384545



Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
150	2-cloro-4-nitroanilina	-H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅	tiofen-2-carboniloxilo	rojo
151	2-amino-5-nitrotiazol	-CH ₃	"	"	-CH ₃	-O-COCH=CH ₂	morado
152	2-cloro-4-nitroanilina	-H	"	"	-C ₆ H ₄ (CH ₃)p)	-O-CO-O-C ₄ H ₉	rojo
5. 153	2-etilsulfonil-4-nitroanilina	"	"	"	-CH ₃	-O-CO-O-C ₆ H ₅	rojo azulado
154	2-etoxicarboetoxi-4-nitroanilina	"	"	-H	-C ₆ H ₅	-O-CO-NH-C ₆ H ₅	rojo
155	2-cloro-4-nitroanilina	"	"	-CH ₃	"	-O-CO-NH-C ₄ H ₉	rojo amarillento
156	2-ciano-4-nitroanilina	-OC ₆ H ₅	"	"	"	ciclohexilimino-carboniloxilo	rojo
10 157	2-cloro-4-nitroanilina	-H	"	"	-C ₂ H ₅	-O-CO-NH-C ₆ H ₄ -Cl(p)	rojo amarillento
158	2-cloro-4-nitroanilina	-CH ₃	-H	-H	-C	$\begin{matrix} N \\ \\ CH \\ \\ CH \end{matrix}$ -O-CO-CH ₃	rojo
159	2-ciano-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	rosa azulado
160	2,6-dicloro-4-nitroanilina	"	"	"	"	"	pardo

384545



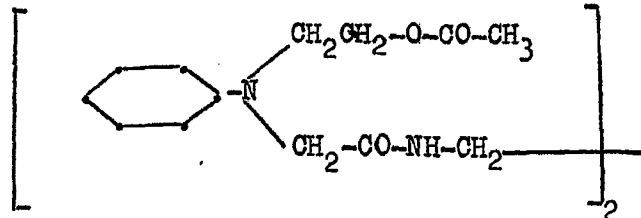
Nº	Componente diazoico D-NH ₂	c	d	R	R ₁	X	Matiz sobre poliéster
161	2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	-CH ₃	-H	-H		-O-CO-CH ₃	morado
162	2-cloro-4-metilsulfonilani- lina	"	"	"	"	"	anaran- jado ro- jizo
163	2-cloro-4-nitro-6-cianoanili- na	"	"	"	"	"	morado
5.164	2-ciano-4-nitroani- lina	"	"	R=R ₁	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	"	morado rojizo
165	5-fenil-3-aminotia- diazol	"	"	-H	-CH ₃	"	rosa amari- lento
166	2,6-diclo- ro-4-nitroa- nilina	-H	"	"		-COC ₆ H ₅	rojo azulado
167	"	"	"	"	"	-OH	rojo
10.168	2-cloro-4-nitroani- lina	-CH ₃	"	"		"	rojo



384545

Ejemplo 2

Por copulación de n moles del componente de copulación de la fórmula



5.

con 2 n moles de los compuestos diazónicos de los componentes diazoicos indicados en la columna I, se obtienen colorantes disazoicos que tiñen las fibras de poliéster con los matices reseñados en la columna II.

10.

I	II
2-cloro-4-nitroanilina	rojo amarillento
2,6-dicloro-4-nitroanilina	rojo anaranjado
2-ciano-4-nitroanilina	rojo azulado
2-bromo-4-nitro-6-cianoanilina	rojo azulado

15.

. = . =

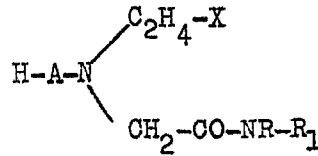
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 15522/69 del 16.10.69 y 12286/70 del 17.8.70.

20.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos exentos de grupos hidrosolubilizantes ácidos caracterizado por copularse aminas de la fórmula

ME



en la que

5. A es un radical para-fenilónico, eventualmen-
te substituido;

X es un grupo hidroxílico, eventualmente es-
torificado o eterificado;

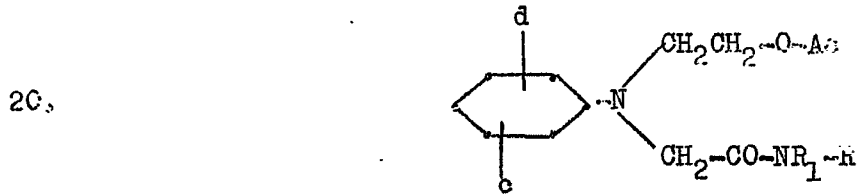
y

10. R y R₁ son cada uno un radical hidrocarbúrico, even-
tualmente substituido y que eventualmente es-
tá interrumpido por heteroátomos, y

R₁ puede ser también un átomo de hidrógeno,
con un componente diazónico de una amina diazoable de la

15. fórmula DNH₂.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por partirse de componentes de copulación
de la fórmula



en la que el radical

25. Ac es el radical acílico de un ácido orgánico,
como de un ácido monosulfónico, de un ácido
monocarbámico, de un semiéster de ácido car-
bónico y, preferentemente, de un ácido monocar-
boxílico;

ME

38 45 45



y

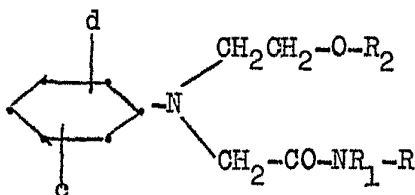
c y d son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo de peso molecular bajo alquílico, alcoxílico o alquilmereaptico, un grupo arílico, arilmereaptico o ariloxílico o un radical cicloalquílico, cicloalquilmetílico o bencílico, y el grupo c puede ser además un átomo de cloro o de bromo o un grupo trifluorometílico.

5.

10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de componentes de copulación de la fórmula

15.



en la que

220.

R_2 es un radical alquílico (como un radical etílico, butílico, beta-cianoetílico o beta-dimetoxietílico);

y

25.

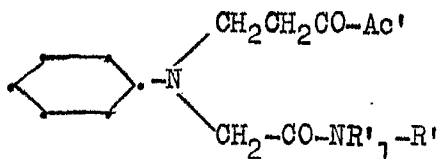
c y d son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo de peso molecular bajo alquílico, alcoxílico o alquilmereaptico, un grupo arílico, arilmereaptico o ariloxílico o un radical cicloalquílico, cicloalquilmetílico o bencílico, y el grupo c puede ser además un átomo de cloro o de bromo o un grupo trifluorometílico.

ME

384545



4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de componentes de copulación de la fórmula



en la que

R'₁ y R' representan radicales alifáticos y

Ac' representa el radical acílico de un ácido monocarboxílico alifático o aromático.

5. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Octubre de 1.970

JAIME ISERN

p. a.

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mf